

19 ES 21 22	11 NUMERO 293.918	10 Y
	FECHA DE PRESENTACION 30.4.86	



ESPAÑA

MODELO DE UTILIDAD

16 DIC. 1986

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 84-26264	32 FECHA 17.10.84	33 PAIS GB
--	----------------------	---------------	-------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D 11/04
------------------------	--	----------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UNA HOJA DE OXIDO DE ALUMINIO"
--	----------------------------------

71 SOLICITANTE (ES) ALCAN INTERNATIONAL LIMITED (PP/MA/1458 (Div.))

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1188 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 3G2, Canadá
--

72 INVENTOR (ES) Robin Christopher Furneaux, William Roy Rigby y Alexander Philip Davidson
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. ALFONSO DIEZ DE RIVERA (MOD. 9006)
--

5 Cuando se anodiza un sustrato metálico de aluminio en un electrolito tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico, se forma una película de óxido anódico sobre la superficie. Esta película tiene una capa porosa relativamente gruesa que comprende poros regularmente separados que se extienden desde la superficie exterior hacia el interior del metal; y una capa de barrera no porosa, relativamente delgada, adyacente a la interfaz metal/óxido. A medida que continúa la anodización, el metal se convierte en óxido en la interfaz metal/óxido, y los poros se extienden más dentro de la película, de modo que el espesor de la capa de barrera permanece constante. La sección transversal y la separación de los poros y el grosor de la capa de barrera son todos proporcionales al voltaje anodizante.

15 Es posible separar la película de óxido anódico del sustrato metálico mediante ataque químico del sustrato metálico. Si la capa de barrera también se separa luego por disolución en ácido o álcali, permanece allí una película de óxido de aluminio anódico, porosa. Tales películas son útiles como filtros, por ejemplo, para desalinización de agua salada, deshidratación del suero de la leche o para diálisis. Otros usos incluyen filtros bacterianos para esterilización en frío, y limpieza de gases.

25 La DEA 2444541 describe la separación de tales películas de óxido anódico de sus sustratos metálicos mediante el uso de solución de cloruro mercuríaco acuoso, o solución de bromo, o solución de ácido clorhídrico débil. Todos estos actúan disolviendo el sustrato metálico y sin afectar sustancialmente la estructura de poro de la película.

30 El diámetro de poro mínimo está determinado general-

mente por el uso pretendido de la película, por ejemplo como un filtro. El usuario requiere generalmente una retención dada (diámetro de poro mínimo) acoplada con caudal máximo. Ahora bien, el caudal es proporcional a la cuarta potencia del diámetro de poro, e inversamente proporcional a la longitud de poro. Es un problema que los filtros de óxido anódico convencionales, en los que los poros son esencialmente uniformes y paralelos, no estén bien adaptados para cumplir este requisito. Si se ha de maximizar el caudal, la película necesita ser delgada y frágil; mientras que si se usa una película más gruesa, más fuerte, se disminuye el caudal.

Smith (Patente de EE.UU. 3850762) busca reducir el diámetro de poro calentando su película en agua para hinchar el óxido y cerrar los poros. Aun cuando esta técnica puede disminuir ciertamente el diámetro de poro, es insegura, no uniforme y no se controla fácilmente.

En las películas de óxido anódico de la presente invención, un sistema de poros más grandes se extiende desde una cara y se interconecta con un sistema de poros más pequeños que se extienden desde la otra cara. El tamaño de poro está determinado por los diámetros mínimos de los poros más pequeños, aun cuando los caudales están determinados ampliamente por la longitud de los poros más pequeños que pueden hacerse muy cortos. Así, las películas de esta invención tienen una estructura sustancialmente diferente de las descritas por Smith, y son capaces de rendimientos de filtración mejorados comparadas con las de Smith.

Las películas de esta invención pueden fabricarse separando una película de óxido anódico de un sustrato metálico de aluminio sin destruir el sustrato. Esto puede hacerse

sumergiendo el sustrato con una película de óxido anódico adherente en un electrólito tal como ácido sulfúrico y anodizándola bajo un voltaje progresivamente reducido y separando la película de óxido del sustrato. Una técnica de este tipo está descrita en un artículo de R.W. Thomas en Trans. Inst. Metal Fin., 1976, 54, 80-90.

Thomas daba las siguientes instrucciones para la reducción de voltaje: transferir las probetas anodizadas a ácido sulfúrico de 200 g/l a 23-25°C y aplicar 18-20 V de CA; esperar hasta que pase una corriente estacionaria que debiera ser de 1 a 2 A/dm² y continuar anodizando durante 1 min; reducir lentamente el voltaje de CA hasta menos de 4 V empleando al menos 1 min para hacerlo así; mantener en 4 V durante un minuto adicional y luego desconectar; esperar a que la película de óxido se separe espontáneamente del sustrato y recuperar la película. Thomas comentaba que son necesarias dos condiciones antes de que un revestimiento de óxido anódico pueda ser separado del sustrato metálico. La primera es una reducción de voltaje lenta que convierte la capa de barrera en una película porosa. La segunda es un período de disolución química en la que la capa de barrera de generada se disuelve preferentemente. Así, la técnica de Thomas puede considerarse simplemente una forma rápida de disolver la capa de barrera usando acción electrolítica para mejorar la penetración por disolvente y acelerar la disolución química. Y las películas de Thomas puede considerarse que tienen poros paralelos sustancialmente uniforme, similares a los de Smith.

La técnica de reducción de voltaje de Thomas usaba corriente alterna; por supuesto, las condiciones de CA pueden

haber sido necesarias para conseguir la disolución química de la capa de barrera en la que se funda Thomas. Pero una desventaja de la CA es que tiende a desprenderse gas en la superficie del sustrato metálico durante la parte catódica del ciclo y las burbujas de gas son idóneas para originar descamación (separación localizada procedente del sustrato) y formación de cavidades pequeñas de la película de óxido, lo que por supuesto la hace inservible como filtro. El método de la presente invención usa CC, o alternativamente CA, bajo condiciones tales que no tiene lugar ningún desprendimiento de gas importante sobre el sustrato metálico.

La técnica de reducción de voltaje de Thomas no estaba cuidadosamente controlada. La solicitante ha encontrado que es necesario un control preciso, y por supuesto prefiere usar una computadora para este fin. Con este control es posible obtener una película de alúmina que tiene un sistema de poros más grandes que se extienden desde una cara y se interconectan con un sistema de poros más pequeños que se extienden desde la otra cara, y de estructura completamente diferente de las películas obtenidas por la técnica de Thomas.

Esta invención proporciona en un aspecto una película de óxido de aluminio anódico que tiene poros que se extienden desde una cara de la película a la otra.

que incluye un sistema de poros más grandes que se extienden desde una cara una distancia h dentro de la película, teniendo los poros más grandes de un diámetro d próximo a sus extremos internos, y un sistema de poros más pequeños que se extienden desde la otra cara una distancia s dentro de la película, teniendo los poros más pequeños un diámetro

minimo p sustancialmente uniforme,

interconectando el sistema de poros más grande con el sistema de poros más pequeños, de modo que los extremos interiores de uno o más poros más pequeños están unidos al extremo interior de un poro más grande y no hay sustancialmente más grandes ciegos,

en los que $d = \text{nm} - 2 \text{ micras}$

p es al menos 2 nm pero menos de $0,5d$,

y $s = 10 \text{ nm} - 1,0 \text{ micras}$

Como se usa en esta invención, el nanómetro está abreviado por nm, y:

$1.000 \text{ nm} = 1 \text{ micra} = 10^{-6} \text{ m.}$

Esta invención proporciona en otro aspecto un método para formar una película de óxido de aluminio anódico, porosa, el cual método comprende

someter un sustrato metálico de aluminio a la acción de una corriente eléctrica en un electrólito de modo que se forme una película de óxido anódico, porosa, sobre él;

someter el sustrato con la película de óxido anódico, porosa, sobre él, a la acción de una corriente eléctrica en un electrólito y reducir el voltaje aplicado a una velocidad suficientemente lenta que una recuperación parcial o completa de la película de óxido se mantenga a una con la reducción de voltaje, efectuándose la reducción de voltaje o bien continuamente o por incrementos en escalones no mayores de 5 V y 50% de la caída de voltaje existente hasta un nivel de no más de 15 V ,

siendo la corriente eléctrica usada o bien CC, o alternativamente CA, estando limitado el grado de polarización catódica del sustrato metálico de modo que no tenga lu

gar sobre él significativamente desprendimiento de gas durante la parte catódica del ciclo.

y separar del sustrato metálico y recuperar la película de óxido anódico.

5 Se hace referencia a los dibujos que se acompañan en los que:-

La Figura 1 es una sección transversal de una película de óxido anódico, porosa, sobre un sustrato metálico de aluminio;

10 la Figura 2 es la misma vista que la Figura 1 pero tomada mientras está en progreso la técnica de reducción de voltaje de esta invención;

La Figura 3 es una sección transversal de una película de alúmina, porosa, de acuerdo con esta invención; y

15 La Figura 4 es una gráfica que muestra el efecto sobre la corriente de reducción en el voltaje anodizante.

20 Con referencia a la Figura 1, un sustrato metálico de aluminio 10 ha sido anodizado en ácido sulfúrico para producir una película de óxido 12. Esta película tiene una capa porosa relativamente gruesa que comprende poros 14 regularmente separados que se extienden desde la superficie exterior 15 hacia el interior del metal; y una capa de barrera 16 no porosa, relativamente delgada, adyacente a la interfaz metal/óxido.

25 La Figura 2 muestra la posición después de que se ha completado la anodización y de que ha comenzado la reducción de voltaje progresiva. Aunque la distancia entre la superficie exterior 16 de la película y la interfaz 20 metal/óxido (es decir, el grosor de película) es la misma, la capa de barrera 18 es más delgada. Esto es debido a que se han for-

30

mado varios poros 22 más pequeños en el extremo interior de cada poro 14 más grande y se extienden hacia adentro de la interfaz metal/óxido.

5 La figura 3 muestra la posición después de que se ha completado la reducción de voltaje progresiva. Todavía se han formado poros 24 más pequeños en el extremo interior de cada poro 22 más pequeño, hasta el punto en que la capa de barrera ha desaparecido. La película 12 se ha separado del sustrato metálico 10 y ahora existe por sí misma con poros
10 que se prolongan desde una cara justamente a través hasta la otra. Un sistema de poros más grandes 14 se extiende desde una cara 16 una distancia h dentro de la película, teniendo estos poros más grandes un diámetro d próximo a sus extremos internos. Un sistema de poros más pequeños 22, 24,
15 se extiende desde la otra cara 26 una distancia s dentro de la película, teniendo los poros más pequeños un diámetro mínimo p sustancialmente uniforme.

La Figura 4 muestra la relación entre voltaje aplica-
do y corriente anodizante. Durante la anodización en régi-
20 men estacionario, tanto el voltaje 28 como la corriente 30 son constantes. Una pequeña reducción en el voltaje aplicado, como en 32, conduce a una gran reducción 34 de la corriente, presumiblemente debido a que la capa de barrera es demasiado gruesa para anodizar, para continuar en el volta-
25 je inferior. Después de un período inicial 36 a un bajo nivel, la corriente empieza a elevarse en 38. Esta es la fase de recuperación y se supone que corresponde al adelgazamiento de la capa de barrera por formación de un sistema de poros más pequeños. Luego, después de que se ha completado la
30 recuperación, la corriente se fija en un nuevo nivel 40, y

la anodización continúa en el nuevo voltaje más bajo por oxidación de aluminio en la interfaz metal/óxido. Se cree que no tiene lugar oxidación en gran extensión durante la fase de recuperación. Después de una caída de voltaje 42 más grande, hay un retardo 44 más largo antes de que comience la recuperación.

Cuando se anodiza una superficie metálica de aluminio usando cierta gama de electrolitos, se forma una película de óxido anódico, porosa. Esta comprende una capa de barrera no porosa, adyacente al metal, cuyo grosor es aproximadamente 1 nm por voltio. Los poros tienen un diámetro de aproximadamente 1 nm por voltio y están separados aproximadamente 2,5 nm por voltio, siendo estos tipos en gran manera independientes del electrolito, temperatura, y si se usa CA o CC. Una reducción de voltaje va seguida de una fase de recuperación temporal, durante la cual la capa de barrera se adelgaza por formación de nuevos poros que se ramifican desde las bases de los otros viejos. Cuando la capa de barrera ha alcanzado un valor más delgado apropiado al nuevo voltaje, la recuperación es completa, y continúa la anodización por oxidación en la interfaz metal/alúmina.

Reducciones de voltaje sucesivas conducen a ramificaciones sucesivas de los poros en sus extremos inferiores. Al terminar la reducción de voltaje en un voltaje muy bajo solamente queda una capa de barrera extremadamente delgada que se disuelve fácilmente dando lugar a la separación de la película del sustrato metálico.

El sustrato metálico de aluminio de partida es preferiblemente chapa de aluminio de alta pureza, por ejemplo, aluminio de 99,9% o aun 99,99%. Podría usarse cinta metálica

ca, pero se prefiere la chapa debido a que se asegura la ausencia de cavidades pequeñas. Podría usarse aluminio de pureza más baja, pero puede contener inclusiones que afectan la formación del retículo de poros deseado si se desea un retículo muy fino. La superficie metálica puede prepararse mediante pulimentación química, pero es satisfactorio cualquier otro método de proporcionar una superficie lisa, p.ej., ataque químico cáustico. Puede usarse chapa laminada brillante ordinaria. La superficie metálica se limpia y se desengrasa y entonces está lista para anodizar.

Las condiciones de anodización no son críticas. Se usa preferiblemente corriente continua, pero alternativamente puede usarse corriente de impulsos o polarizada. Se usa un electrólito que cause elevación en una película de óxido anódico, porosa, siendo adecuados ácidos sulfúrico, fosfórico, crómico y oxálico y mezclas de estos. Aunque los electrólitos son generalmente ácidos, se sabe que es posible usar electrólitos alcalinos tales como bórax, e incluso electrólitos de sales, fundidos. Se cree que es el mecanismo de disolución simultánea/formación de película el que causa elevación en películas porosas, y este mecanismo puede funcionar en un ambiente ácido o alcalino. Las películas de óxido anódico contienen generalmente una proporción, algunas veces una proporción sustancial hasta 15% o más, de anión derivado del electrolito anodizante.

El voltaje aplicado se eleva desde cero hasta un nivel designado para conseguir un diámetro de poro y separación de poros, deseados (como se discute con más detalle en lo que sigue), y se continúa durante cierto tiempo para conseguir un grosor de película deseado. Por ejemplo, usando un

electrólito de ácido ortofosfórico 0,4M a 25 a 30°C con una densidad de corriente de $1,5 \text{ A/dm}^2$, se necesita aplicar un voltaje de 150 a 160 voltios durante alrededor de 100 a 120 minutos para conseguir un grosor de película de 40 a 60 micras.

Puede elegirse el voltaje anodizante para conseguir la separación de poros deseada. Para separaciones de poros grandes pueden usarse altos voltajes, y la misma solicitante ha usado hasta 700 V. Pero a estos niveles es necesario usar electrólito diluido, (p.ej., ácido oxálico o fosfórico al 0,01%), debido al uso de electrólito de concentración convencional (p.ej., ácido fosfórico 0,4M) da como resultado perforación dieléctrica de la película que evita anodización adicional.

La reducción de voltaje puede llevarse a cabo en el mismo electrólito que el usado para anodizar. Alternativamente, puede cambiarse el electrólito o bien antes o durante el procedimiento de reducción de voltaje. Puesto que la separación de la película del sustrato depende de la disolución química y disolución química auxiliada por el campo del material de película, debería elegirse el electrolito que fuera eficaz para este fin. Se han usado satisfactoriamente el ácido sulfúrico y el ácido oxálico. Sin embargo se prefiere el ácido fosfórico para el procedimiento de reducción de voltaje, particularmente los pasos finales, por dos razones. Primera, puesto que el ácido fosfórico ejerce un efecto disolvente más potente sobre la alúmina, la recuperación de la película anódica tiende a ser más rápida a medida que se reduce el voltaje. Segunda, el fosfato inhibe la hidratación de la alúmina, que de otro mo

do puede tener lugar, o bien durante o más probablemente después del procedimiento de reducción de voltaje, con hinchamiento y pérdida de control sobre el tamaño de poro. Si se desea hidratación de la alúmina, p.ej., con el fin de disminuir adicionalmente el tamaño de poros, debería evitarse el uso de ácido fosfórico.

Puede ser útil efectuar alguna disolución química de la capa de barrera de la película entre la anodización y los escalones de reducción de voltaje. Esto se aplica particularmente cuando se ha efectuado la anodización a alto voltaje, p.ej., por encima de 200 V. Después de ello, la capa de barrera puede adelgazarse por disolución química hasta un valor en el que puede iniciarse la reducción de voltaje usando el electrólito elegido.

Durante la reducción de voltaje, el voltaje aplicado se reduce desde el voltaje anodizante (o como se ha apreciado anteriormente desde un voltaje de partida más bajo) hasta un valor de no más de 15 V, preferiblemente no más de 12 V. Cuando se efectúa esta reducción por incrementos, cada reducción incremental debería ser en una cantidad no más del mayor de 5 V y 50%, preferiblemente no más del mayor de 4 V y 25%, del voltaje existente. Y debería dejarse tiempo suficiente para recuperación parcial o completa de la película entre reducciones incrementales. Si se reduce bruscamente el voltaje en más del mayor de 5 V y 50% del voltaje existente, entonces el resultado probablemente es que se formarán poros más pequeños en la base de solamente algunos de los poros más grandes originales, de modo que muchos de los poros más grandes quedarán ciegos. Con el fin de evitar cualquier riesgo de esto, la reducción de

voltaje se efectúa preferiblemente por incrementos de no más de 5% del voltaje existente, o en no más de 0,3 V si el voltaje existente es menos de 6 V.

La etapa de reducción de voltaje puede realizarse usando corriente continua o CC de impulsos, o alternatively CA estando limitado el grado de polarización catódica del sustrato metálico de modo que no tenga lugar significativamente desprendiendo de gas sobre él durante la parte catódica del ciclo. También se considera y puede ser ventajosa una forma de onda de CA polarizada.

Se deja tiempo suficiente entre las reducciones de voltaje por incrementos para recuperación parcial o completa de la película. Se considera que la recuperación implica penetración de la capa de barrera por nuevos poros de un tamaño y separación apropiados al voltaje reducido y es necesario para el método, que debería tener lugar nueva formación de poros a medida que se reduce el voltaje. Después de que la recuperación es completa, la anodización continúa normalmente por formación de óxido reciente en la interfaz metal/óxido. Como esto no se desea, debería efectuarse una reducción de voltaje adicional o bien durante la recuperación, o inmediatamente al completarse la recuperación de la película.

La recuperación de película después de una reducción de voltaje incremental puede vigilarse fácilmente detectando la velocidad de aumento de la corriente con el tiempo. Como se muestra en la Figura 4, esta velocidad de aumento alcanza un máximo a lo largo de la línea 38 a medida que la recuperación progresa, y más tarde cae a cero a lo largo de la línea 40 cuando la recuperación es completa. De acuerdo

con un procedimiento preferido se detecta la velocidad máxi-
ma de aumento de corriente con el tiempo, y se hace una re-
ducción de voltaje incremental adicional cuando la veloci-
dad de aumento de corriente con el tiempo cae hasta una frac-
ción, generalmente dentro del intervalo de 0,01 a 0,9, pre-
feriblemente 0,025 a 0,75 del máximo. Una computadora puede
ser programada fácilmente para controlar el procedimiento
de reducción de voltaje de esta forma.

La reducción de voltaje se continúa preferiblemente
hasta un valor de menos de 3 V. Puede tener lugar separación
de la película de óxido anódico del sustrato mientras conti-
núa la reducción de voltaje, en cuyo caso la película separa-
da es simplemente revestida. Si no ha tenido lugar separa-
ción, el sustrato revestido puede mantenerse en el electrólito
hasta que la separación tenga lugar. Alternativamente,
el sustrato revestido puede ser transferido a un medio acuoso
diferente que tenga efecto disolvente sobre alúmina, por
ejemplo ácido fosfórico o amoníaco o hidróxido sódico. Si
se para el procedimiento de reducción de voltaje antes de
que se haya alcanzado el voltaje mínimo, entonces se aumen-
ta el tiempo de reposo requerido para conseguir la separa-
ción de película. Si la reducción de voltaje se para por en-
cima de 6 V, este tiempo de reposo es probable que sea ina-
ceptablemente alto. Dependiendo del diámetro y longitud de-
seados de los poros más pequeños en la película de óxido,
la película puede o bien ser separada del electrólito inme-
diatamente por separación del sustrato metálico, o bien pue-
de dejarse empapar en el electrólito durante cierto período
de tiempo para efectuar la disolución química deseada.

La reducción de voltaje puede efectuarse continuamen-

te, por ejemplo exponencialmente en vez de incrementalmente. Pero la reducción de voltaje continua es difícil de vigilar hasta el punto de asegurar que tiene lugar la recuperación de película deseada. La reducción de voltaje continua es útil principalmente cuando se conoce la velocidad de recuperación de película de trabajos previos.

Los factores que afectan al tiempo de recuperación de película y al tiempo para la separación de la película del sustrato metálico, incluyen la naturaleza, la concentración y la temperatura del electrólito. Se consiguen tiempos más rápidos usando electrólitos que tengan mayor potencia disolvente para alúmina; concentraciones más altas de electrólito; y temperaturas de electrólito más altas. Generalmente, aunque no siempre, se deseará alcanzar tiempos rápidos, de modo que se minimice la disolución química inevitable de la película de óxido anódico que tiene lugar todo el tiempo.

Sin embargo, en algunos casos puede preferirse mejorar la disolución química con relación a la formación de poro. Esto puede hacerse usando un electrólito que tenga mayor potencia disolvente para la alúmina, o aumentando la concentración o temperatura del electrólito durante la etapa de reducción de voltaje. O puede dejarse que la película permanezca en el electrólito después de que se ha completado la etapa de reducción de voltaje y después de que ha tenido lugar la separación del sustrato metálico. Pueden usarse combinaciones de estos métodos. Pueden dar como resultado películas en las que la estructura de poro ramificada está parcialmente separada por disolución, o aún totalmente separada por disolución para dejar una película con poros no ramificados independientes que se extienden a través de

todo el camino. Mediante estos métodos puede ejercerse control adicional para el fin deseado de conseguir una película que tenga un tamaño de poro predeterminado.

5 En general, concentraciones de electrólito adecuadas caerán dentro del intervalo de 0,1 a 8 moles/l, y la temperatura de electrólito adecuada dentro del intervalo de ambiente a 95°C. Por ejemplo, el ácido fosfórico se usa preferiblemente a una concentración de 0,3 a 1,0 moles/l y una temperatura de 25 a 35°C.

10 Aún después de que la película de óxido anódico ha dejado de estar químicamente unida al sustrato metálico, efectos tensioactivos pueden mantenerla en posición. Cuando se alcanza esta etapa, el sustrato revestido puede ser separado del electrólito, enjuagado a fondo y secado.

15 La dimensión p es el diámetro de los poros más pequeños. El valor de p se determina mediante el voltaje mínimo en el que se efectúa formación importante de nuevos poros durante el procedimiento de reducción de voltaje. Al modificar a 2 V puede ser posible producir poros de 2 nm de diámetro, pero posiblemente hay algo de alargamiento de poro como resultado de disolución química, lo que se hace un efecto dominante de modo creciente en los poros pequeños. El valor de p se especifica que es menos de $0,5d$, preferiblemente menos de $0,25d$, debido a que cuando el valor de p es demasiado próximo al de d , hay peligro de aplastamiento y degradación de la película. Valores preferidos de p están en el intervalo de 5 a 100 nm, dependiendo del fin para el que se ha de usar la película.

25 Debería entenderse que la Figura 3 es una representación idealizada. No es probable que en la práctica el siste

30

ma de poros más pequeños 22, 24, fuera tan uniforme ni tan bien caracterizado como se muestra. Puede haber números diferentes de ramificaciones de poros más pequeños desde la base de poros más grandes diferentes, aunque generalmente habría más de un poro más pequeño por cada poro más grande. Las tres generaciones de poros 14, 22, 24 ilustradas, no estarían tan claramente diferenciales en la práctica. Aún cuando el diámetro de poro mínimo p se muestra como que está situado en una cara de la película de óxido anódico, esto no sería necesariamente así en la práctica. Como resultado de la disolución química, el diámetro de poro mínimo tendería a estar un poco dentro de la superficie. Sin embargo, es una ventaja de las películas de esta invención que el diámetro de poro mínimo esté localizado próximo a una superficie y no profundo dentro de la película.

La dimensión s representa aproximadamente lo que era la capa de barrera en la película anodizada original. Esta dimensión puede haber sido reducida por disolución química durante o después del procedimiento de reducción de voltaje; o aumentada por anodización adicional realizada durante el procedimiento de reducción de voltaje. Para asegurar tamaño de poro uniforme, el valor de s sería preferiblemente mayor que el de p . Sin embargo, para características de flujo a través óptimo, el valor de s sería tan pequeño como fuera posible y preferiblemente menor que h . El intervalo para s se especifica como 10 nm a 1,0 micras, preferiblemente 20 a 500 nm. El valor de s puede disminuirse según se desee por disolución química de la película después de que se ha completado la etapa de reducción de voltaje y se ha separado la película del sustrato metálico.

Los productos de esta invención son útiles para todos los fines para los que las películas delgadas, porosas, encuentran aplicación. Estas incluyen el uso como filtros para líquidos y gases. Para uso como filtros para líquidos, las películas de esta invención tienen las siguientes ventajas sobre filtros asimétricos polímeros convencionales:

a) Los polímeros son en su mayor parte hidrófobos y requieren tratamiento antes de que puedan usarse para filtrar líquidos acuosos. Las películas de esta invención son hidrófilas.

b) Las membranas polímeras tienden a compactarse bajo presión, dando como resultado pérdida de capacidad para filtrar. Las películas de esta invención son resistentes a la compactación.

c) Los filtros polímeros tienden a hincharse en agua, dando como resultado una alteración de las características de filtración. El hinchamiento de las películas de esta invención en agua puede controlarse o evitarse fácilmente.

d) Los polímeros tienen deficiente resistencia a la temperatura, y a menudo no pueden ser esterilizados con vapor de agua. Las películas de esta invención pueden esterilizarse con vapor de agua.

e) Los polímeros a menudo tienen deficiente resistencia a los disolventes orgánicos tales como alcoholes o ésteres producidos en los procedimientos de fermentación. Las películas de esta invención tienen resistencia a los disolventes satisfactoria.

f) Los filtros polímeros no pueden usarse a altas temperaturas, por ejemplo para limpiar gases. Las películas de esta invención son útiles a altas temperaturas.

g) Cuando películas polímeras delgadas se colocan sobre un soporte poroso, el polímero tiende a abombarse a través de los poros del soporte. Las películas de la presente invención no muestran esta tendencia.

5 h) Las membranas polímeras tienen a menudo una estructura de poro tortuosa que da como resultado características de flujo a través deficientes. Las películas de la presente invención están compuestas principalmente de poros paralelos rectos.

10 i) El tamaño de poro uniforme es difícil de conseguir en materiales polímeros, pero se consigue fácilmente en las películas de la presente invención.

15 j) Los filtros polímeros asimétricos tienen típicamente una porosidad superficial de 0,1 a 1%. Las películas de la presente invención tienen típicamente porosidades de alrededor de 10%, dando como resultado velocidades de flujo a través mucho mejores.

Ejemplo 1

20 Un panel de aluminio de 99,98%, de 5 cm x 5 cm, se
abrillantó químicamente y luego se anodizó en ácido oxálico 0,25 N a 25°C. Para el procedimiento de anodización se prefijó un límite de corriente de 1,25 A y un límite de voltaje de 70 V en la fuente de alimentación. La película resultante era de aproximadamente 15 micras de grueso.

25 El procedimiento de reducción de voltaje se comenzó inmediatamente de finalizarse la anodización usando el mismo electrolito. El voltaje se redujo incrementalmente desde el voltaje al final de la etapa de anodización hasta aproximadamente 0,1 V. La magnitud de cada escalón era el mayor de 5% del voltaje existente ó 0,3 V. Cada vez que se redu-

30

5 cia el voltaje, la corriente caía hasta un valor muy bajo y entonces la elevación que pasa por un punto de inflexión, es decir, di/dt , estaba en un máximo. Cuando di/dt caía hasta 2,5% del valor máximo, entonces se efectuaba el siguiente escalón de voltaje. El procedimiento de reducción de voltaje empleó 48 minutos.

100 La muestra se transfirió luego a una solución de H_3PO_4 del 50% en volumen y después de 2 a 3 minutos se observaron pequeñas burbujas en la interfaz metal/película. La muestra se separó, se enjuagó bien y se secó en una estufa. Después de secar, la película se desprendió del metal.

15 La sección de fractura de la membrana se examinó usando un microscopio electrónico de exploración. Los parámetros de película eran:

- d 50 nm
- p 10 nm
- s 250 nm

Ejemplo 2

20 Una probeta similar a la del Ejemplo 1 se anodizó en H_3PO_4 0,4 M a 25°C con un límite de corriente de 0,75 A y un límite de voltaje de 160 V. Por otra parte, la anodización era similar al Ejemplo 1 dando una película de por encima de 8 micras de grueso. El procedimiento de reducción de voltaje se inició inmediatamente al finalizarse la anodización usando el mismo electrolito.

25 Para el procedimiento de reducción de voltaje, una fuente de alimentación programable, adecuada, estaba controlada por una computadora HP 9826 usando un analizador lógico de datos HP 3497A para vigilar la corriente y el voltaje. Se prefijaron ciertos parámetros en la computadora:

porcentaje de escalón de voltaje	- 5%
escalón de voltaje mínimo	- 0,3 V
voltaje final	- 0,1 V
porcentaje di/dt	- 75%

5 Así, la computadora ^{más} reducía escalonadamente el voltaje en incrementos del mayor de 0,3 V ó 5% del voltaje existente desde el valor vigilado al final de la anodización hasta el primer valor igual a o menor que 0,1 V, cuando la fuente de alimentación se desconecta automáticamente. Cada

10 reducción de voltaje después de una primera, estaba controlada por un sistema que implica vigilar la velocidad de cambio de corriente, di/dt. Inicialmente, cuando se reducía, la corriente caía, así di/dt se hacía negativa. Subsiguientemente, se elevaba la corriente y durante este período la

15 computadora actualizaba continuamente en su memoria el máximo de di/dt, y esperaba un valor para di/dt que fuera menor que o igual a 75% del máximo. Cuando se satisfacía esta condición, la computadora daba lugar a una reducción de voltaje adicional.

20 Al finalizarse este procedimiento, la membrana se desprendía pero no se separaba del sustrato de aluminio. La separación se efectuó sumergiendo la muestra en H_3PO_4 del 50% en volumen a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 minutos. Después de enjuagar y secar, la película se separó

25 de la superficie del metal.

Un examen de microscopio electrónico de exploración de la membrana revelaba que sus propiedades morfológicas eran:

d 120 nm

30

p 30 nm

22056

s 150 nm

Ejemplo 3

Este Ejemplo muestra el uso de voltajes anodizantes elevados para generar películas de óxido que tienen separaciones de poro amplias.

Los experimentos se llevaron a cabo usando soluciones de ácido oxálico al 0,01% (en peso) y ácido ortofosfórico al 0,01% (en volumen). Para investigaciones por encima de 0°C se usaron soluciones acuosas; por debajo de 0°C se emplearon soluciones de agua-etilenglicol 50/50 vol/vol. Se usó un recipiente de vidrio como baño anodizante colocándose la muestra una distancia máxima desde un cátodo de platino (23 cm). Para conseguir agitación satisfactoria se colocó un agitador de rotación mecánico por debajo de la muestra. La anodización se llevó a cabo con chapa de aluminio (99,98%) de 2 cm x 4 cm usando condiciones de control de voltaje, habiendo un voltaje anodizante de 670 V antes de conectar. Durante la anodización se midieron los transitorios de corriente.

Con ácido oxálico al 0,01% a -25°C se apreció que la densidad de corriente comenzaba en un valor de pico de 1,5 mA.cm⁻² y decaía lentamente hasta un valor de aproximadamente 0 mA.cm⁻² a lo largo de un período de 24 horas. A + 50°C la densidad de corriente inicial era 4 mA.cm⁻² que de nuevo decaía a lo largo de un período de 24 horas.

Después de anodizar la muestra, se transfirió a ácido fosfórico 0,4 M y se mantuvo en 25°C hasta que la capa de barrera de la película de óxido se había reducido en grosor de aproximadamente 670 nm (que corresponde a un voltaje anodizante de 670 V) hasta aproximadamente 180 nm. Luego la pe

lícula anódica se separó del sustrato usando la técnica de reducción de voltaje descrita en el Ejemplo 2, y se observó usando técnicas de microscopio electrónico de exploración de alta resolución. Las micrografías mostraban que las películas más gruesas se producían a -25°C (5 micras) comparadas con $+50^{\circ}\text{C}$ (1,5 micras). En ambos casos, se observó un tamaño de celdilla de aproximadamente 1,75 micras. Se obtenían resultados similares para muestras anodizadas usando ácido ortofosfórico al 0,01% (en volumen).

Experimentos adicionales usando ácido ortofosfórico 50/50 (vol/vol) han mostrado que es posible ampliar los poros en el centro de las celdillas hasta un valor de 400 nm o aun mayor.

Ejemplo 4

Una probeta similar a la del Ejemplo 1 se anodizó en un electrólito que contenía H_3PO_4 de 0,4 moles/l y ácido oxalico de 10 g/l a 25°C . El procedimiento de anodización se siguió igualmente que el del Ejemplo 2.

También se usó el electrólito mixto durante el procedimiento de reducción de voltaje. Este era como se ha descrito en el Ejemplo 2, excepto que el porcentaje máximo di/dt estaba prefijado en 50%.

También se llevó a cabo la separación siguiendo el método del Ejemplo 2. Subsiguientemente, la membrana separada se sumergió en H_3PO_4 de 50% en volumen a temperatura ambiente durante 50 min, luego se enjuagó y se secó. Este procedimiento separaba sustancialmente el sistema de poros más pequeños.

Un examen de microscopio electrónico de exploración revelaba un tamaño de poro en la superficie en la que los

poros mas pequeños estaban presentes originalmente, de 0,35 micras. Más del 95% estaban limpios de cualquier material de puentes residual. En la superficie opuesta el tamaño de poro era 0,3 micras.

5

10

15

20

25

30

22056



REIVINDICACIONES

Los puntos que como característica de novedad se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Modelo de Utilidad en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
1^a.- Una hoja de óxido de aluminio que tiene dos caras mayores sensiblemente paralelas con poros que van de una cara de la lámina a la otra, incluyendo una disposición de poros mayores que se extienden desde una cara al interior de la hoja y una disposición de poros menores que se extienden hacia dentro desde la otra cara, interconectándose la disposición de poros mayores con la disposición de poros menores de manera que los extremos interiores de uno o más poros menores se unen al extremo interior de un poro mayor y no existen en esencia poros mayores ciegos.

20
2^a.- Una hoja según la reivindicación 1^a, producida por anodización de una superficie de aluminio y desprendimiento de la capa de óxido de aluminio formada con ella de dicha superficie.

25
30
3^a.- Una hoja según la reivindicación 1^a, en la que el diámetro de los poros mayores cerca de su extremo interior es de 10 nm-2 micras, el diámetro de los poros menores es de al menos 2 nm y los poros menores se extienden en una distancia de 10 nm a 1,0 micras dentro de la hoja.

25
4^a.- Una hoja según la reivindicación 1^a, en la que dichos poros mayores están alineados en esencia perpendicularmente a la cara desde la cual se extienden.

5^a.- "UNA HOJA DE OXIDO DE ALUMINIO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los

fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUL. 1986

P.A.

Alfonso Diez de Rivera

Por Fodet



5

10

15

20

25

30

22056

CIG

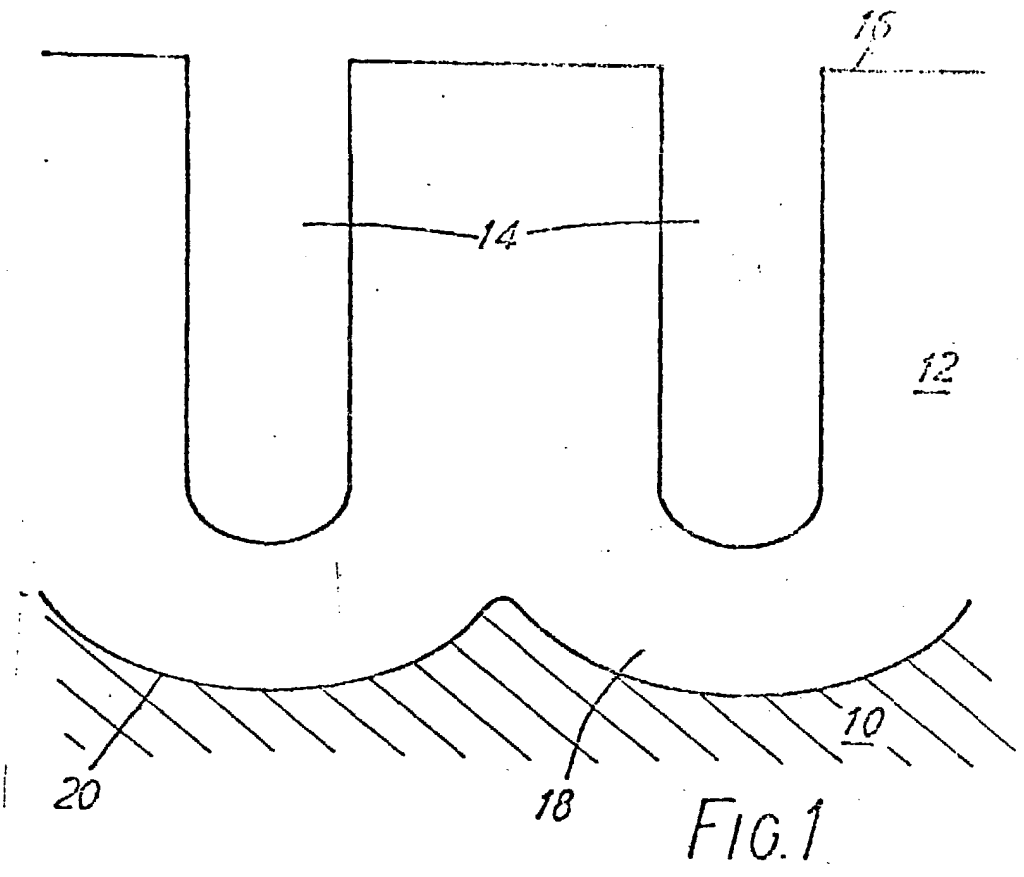


FIG. 1

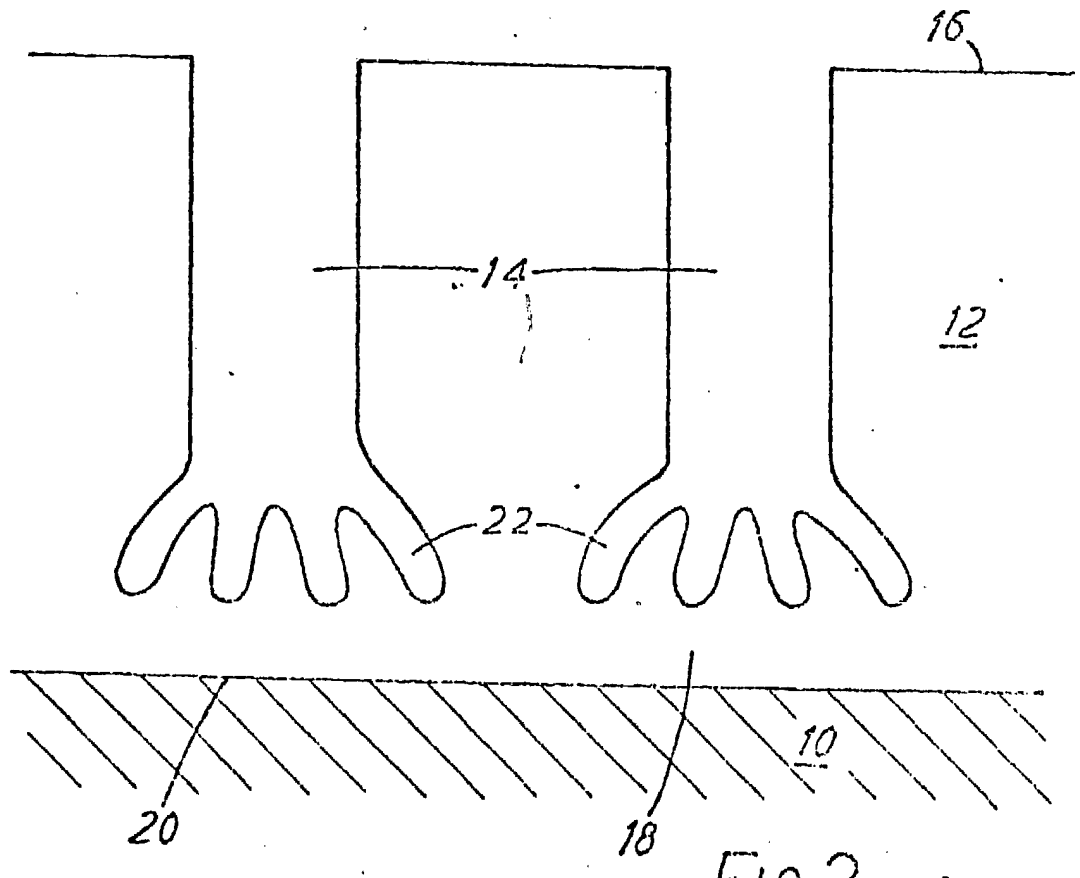


FIG. 2

Alonso
Alonso Díaz de Rivera
Por Foder,

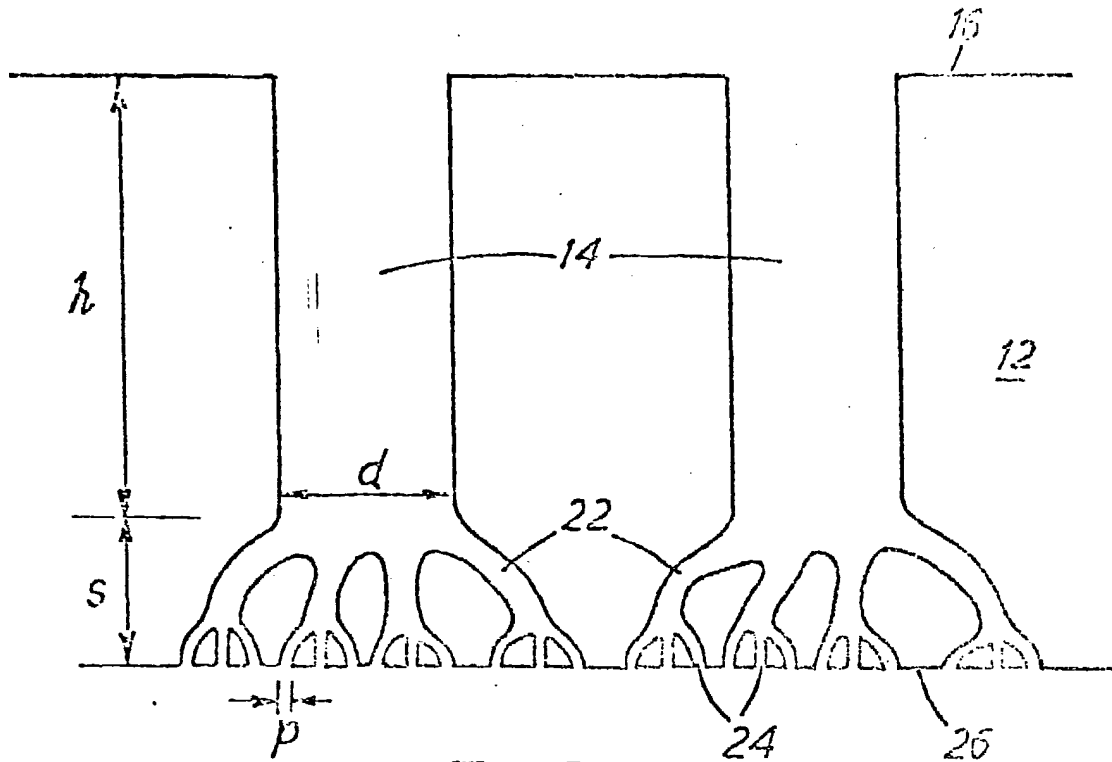


FIG. 3

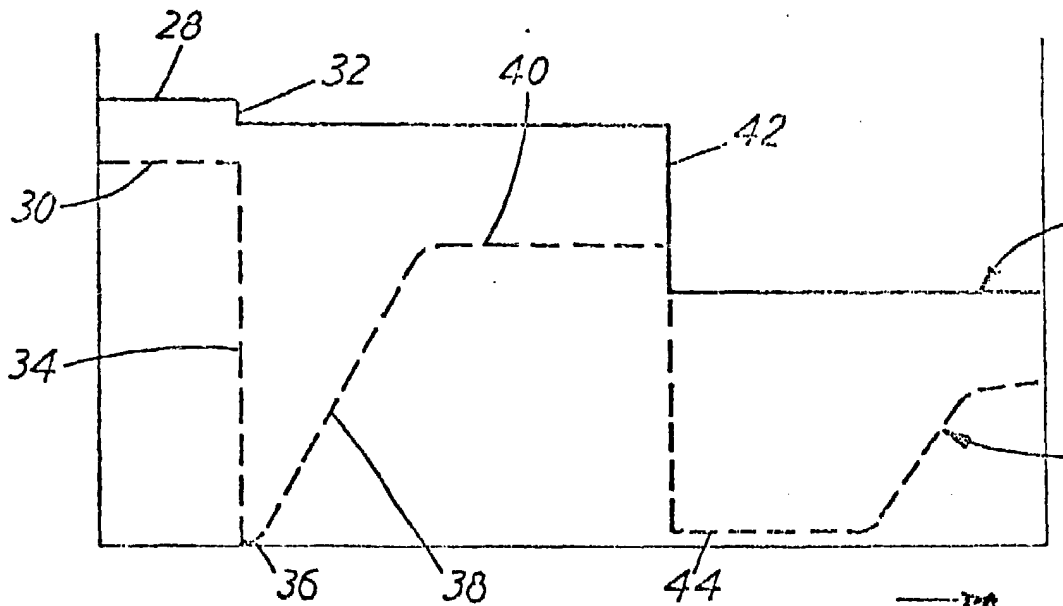


FIG. 4

[Handwritten signature]
ALCAN INTERNATIONAL LIMITED
ESCALA VARIABLE